

EUROPEAN PATENT OFFICE

D3

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02097457
PUBLICATION DATE : 10-04-90

APPLICATION DATE : 30-09-88
APPLICATION NUMBER : 63247059

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : HIRAIWA TADASHI;

INT.CL. : C04B 35/10 B24B 37/00 B24D 3/14

TITLE : PRODUCTION OF ABRASIVE GRAIN OF ABRASIVE MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain tough abrasive grains by coating alumina particles contg. water of crystallization limited to a prescribed amt. or less with fine powder of a specified oxide or suboxide and by heating the coated particles.

CONSTITUTION: Alumina gel is dried or calcined to obtain alumina particles contg. water of crystallization limited to $\leq 30\%$ of the amt. of Al_2O_3 . The alumina particles are coated with fine powder of at least one of salts of Cr, Ti, Fe, V, Mg, Ga and Rh or impregnated with a soln. of at least one of the salts and heated to $1,150-1,400^\circ C$. By this heating, the element forms a solid soln. In the alumina and tough abrasive grains of alumina are obtd. The diffusion coefft. of the element relates to a temp. exponentially and the formation of the solid soln. decelerates remarkably at $< 1,150^\circ C$. When the element has a large ionic radius, it forms no solid soln. at $< 1,150^\circ C$ because of insufficient activation energy. The grain size of the abrasive grains is made excessively large at $> 1,400^\circ C$. The pref. heating time is about < 1.5 hr. The grain size of the abrasive grains is made excessively large by heating for ≥ 1.5 hr.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-97457

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月10日

C 04 B 35/10
B 24 B 37/00
B 24 D 3/14

H 8924-4G
7726-3C
6826-3C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 研磨材砥粒の製造方法

⑯ 特 願 昭63-247059

⑰ 出 願 昭63(1988)9月30日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 光 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社微粉研究センター内

⑲ 発 明 者 平 岩 正 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社塩尻研究所内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

㉑ 代 理 人 弁理士 寺 田 寛

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は改良されたソル、ゲル法に基づく、アルミナをベースとする多結晶質焼結アルミナ質研磨材砥粒の製造に関するものである。

従来の技術

高密度でアルミナ(Al_2O_3)をベースとする多結晶質焼結セラミック研磨材砥粒のソル、ゲル法による製造は、公知である。

特開昭56-32388では、アルミナ・水和物を少なくとも一種類の改質成分の前駆体と共にゲル化し、脱水乾燥した後焼成している。この場合の改質成分は、Co, Hf, Mg, Ni, Zn, Zrの酸化物である。また特開昭60-231402には、 α -アルミナ種結晶添加によるアルミナのソル、ゲルの高密度化物造法が記載されていて、Si, Cr, Mg, Zrの酸化物からなる結晶粒成長抑制剤をゲルに添加してもよいと書かれている。更に特開昭61-254885には、 α -アルミナ、 α -酸化第二鉄あるいはそれらの前駆体を該発生

1. 発明の名称

研磨材砥粒の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) アルミナ・ゲルを乾燥又は仮焼し、 Al_2O_3 に対し結晶水を30%以下にしたアルミナ粒に対し、Cr, Ti, Fe, V, Mg, GaおよびRhの酸化物又は亜酸化物のうちの少なくとも一種類の微粉末を塗した後に、1150~1400℃に加熱して、これらの元素をアルミナに固溶することを特徴とするアルミナ質研磨材砥粒の製造方法。
- (2) アルミナ・ゲルを乾燥又は仮焼し、 Al_2O_3 に対し結晶水を30%以下にしたアルミナ粒に対し、Cr, Ti, Fe, V, Mg, GaおよびRhの塩のうちの少なくとも一種類の微粉末を塗すか、又はこれらの溶液を含浸させた後に1150~1400℃に加熱して、これらの元素をアルミナに固溶することを特徴とするアルミナ質研磨材砥粒の製造方法。

剤としてゾル中に添加する方法が述べられていて、
Mg, Zn, Co, Ni, Zr, Hf, Cr, Ti の酸化物の前駆体をゲル内に含有されてもよいという記載がなされている。

発明が解決しようとする課題

ゾル、ゲル法でアルミナ質焼結砥粒を製造すると結晶サイズが微細な多結晶体の強靱な砥粒が得られるが純粋なアルミナ質砥粒は、結晶サイズが微細で、均一に造ったものでないためアルミナ質ゾルに前述の様に MgO, ZrO₂ 等の改質剤を添加して改善を計っているがこの場合、砥粒の多結晶の粒界にスピネル等の硬度の低い物質が生成するため、砥粒の靱性はある程度上がったものとなるが、砥粒の平均的な硬度および強度がもう一歩というものであり、更に砥粒の改良、改質が望まれているのが現状である。

本発明の目的は、ゾル、ゲル法による結晶微細化技術と固溶体による結晶強化技術とを相乗させ強靱な砥粒を提供するものである。

アルミナ質焼結砥粒の結晶サイズは細かい程、砥粒の研削性能は優れたものになるが、一般的には、焼結温度が低い場合、結晶サイズは微細であるが密度が上がらず、そのため砥粒の硬度や強度が上がらず、結晶サイズが細かいだけでは砥粒として使用できない。結晶サイズが細かく且つ、焼結密度を理論密度の少なくとも90%以上上げる必要があり、その様なアルミナ質焼結砥粒を造るのが、本発明の目的でもある。

密度も上がった場合、アルミナ質焼結砥粒の結晶サイズは細かい程、靱性が大きくなり、重研削用砥粒として十分使用に耐えられ、更に実質的に1 μ m以下の結晶サイズが好ましい。

本発明では、まず前述の従来の技術等で造った乾燥アルミナ・ゲルを乾燥又は仮焼してAl₂O₃に対し、結晶水を30%以下にしたアルミナ粒子を用意する。この処理の過程において乾燥中ないしは十分に乾燥した後、又は、仮焼後に、砥粒に適した程度に一般的な粉砕機で粉砕した場合によって、この段階で整粒した粒子をまず製造する。

課題を解決するための手段

上記の様な研削、研磨業界の要望により、本発明者はアルミナ結晶の強度を上げると同時に、結晶粒界に α -Al₂O₃より軟質な相を形成しない方法を目的として検討した結果、本発明に至ったものでその要旨は、アルミナ・ゲルを乾燥又は仮焼し、Al₂O₃に対し結晶水を30%以下にしたアルミナ粒に対し、Cr, Ti, Fe, V, Mg, Ga およびRhの酸化物又は亜酸化物のうちの少なくとも一種類の微粉末を塗した後に、1150~1400℃に加熱して、これらの元素をアルミナに固溶することを特徴とするアルミナ質研削材砥粒の製造方法であり、又は、アルミナ・ゲルを乾燥又は仮焼し、Al₂O₃に対し結晶水を30%以下にしたアルミナ粒に対し、Cr, Ti, Fe, V, Mg, Ga およびRhの塩のうち少なくとも一種類の微粉末を塗すか、又は、これらの溶液を含ませた後に1150~1400℃に加熱して、これらの元素をアルミナに固溶することを特徴とするアルミナ質研削材砥粒の製造方法である。

次にAl₂O₃に対して固溶することができる元素であるCr, Ti, Fe, V, Mg, Ga およびRhの酸化物、亜酸化物又は、塩（塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等）のうち少なくとも一種類の微粉末を用意し、これらの微粉末と上述の粉砕粒又は整粒した粒子とを円筒形の容器に入れ50分程度、ボールミル型台上で回転させれば簡単に乾燥ゲル粒子又は仮焼ゲル粒子の表面に微粉末がコートされる。このコートする方法としてはVブレンダー等の混合機を使用しても可能であり、コートする微粉末の粒度は細かい程コートされる状態がよく、平均径3 μ m以下のものが使用でき、好ましくは、平均径1 μ m以下の微粉末である。また、塗すのに使用される微粉末の量は、塗される粒子の表面へ付着したまま残る部分及び遊離している部分もあるのでこの方法で固溶することのできる量の0.005~2.23モル%、好ましい量の0.01~1.15モル%のほぼ倍の量、すなわち0.01~4.46モル%、好ましくは0.02~2.80モル%である。

また、乾燥ゲル粒子又は仮焼ゲル粒子に対し、

Cr, Ti, Fe, V, Mg, Ga 及び Rn の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等のうち少なくとも一種類の溶液を含浸させる場合には、例えばゲル粒子を真空脱気した後に溶液と接触され、ゲル粒子の気孔を利用して含浸する。この含浸量は、微粉末の場合と同等の量を使用するのが好ましい。

微粉末を塗したり、溶液を含浸する際に用いる乾燥アルミナ・ゲルの水分が Al_2O_3 に対し、結晶水が30%以下である必要がある。この理由は、乾燥不十分で水分が30%を超えると、表面に塗した微粉末又はゲルの気孔内に含浸させた溶液が、後の処理である加熱により、多量の水分の蒸発を伴って、折角、付けた微粉末や溶液が一緒に揮散してしまう。そのため用いる乾燥ゲルは、 Al_2O_3 に対して20%以下の水分量にする必要がある。

乾燥ゲル粒子又は仮焼ゲル粒子に固溶させる微粉末を塗した後又は溶液を含浸させた後、1150～1400℃に加熱して、固溶する元素をアルミナに固溶させる。

フルが内にて1300℃で1時間加熱した。

冷却後、サンプルを観察したところ2%塗したサンプルはピンク～赤、4%塗したサンプルはやや緑色がかった赤色を呈し、Cr が固溶した粒子となっていた。

実施例 3～5

乾燥アルミナ・ゲルを造るまでは、実施例1～2と同様に処理した後、その乾燥ゲルを750℃、4時間加熱し、仮焼アルミナ・ゲルを造った。その仮焼ゲルを粉砕し、篩分して、350～500 μm の整粒粒子を得た。

次に、この仮焼ゲル整粒品に対し、平均径0.3 μm の酸化クロム(Ⅲ)の微粉末を、1、3及び4%加えた3種のサンプルにそれぞれ、少量の水を加え、Vブレンダーにて混合し、仮焼ゲル粒子表面に微粉末を塗した後、乾燥して水分を除去し、次いでマッフル炉内にて、1300℃で1時間加熱した。

冷却後、それぞれのサンプルを観察したところ1%及び2%加えたサンプルはピンク～赤、3%

固溶元素の拡散係数は、温度の指数関数であるため、1150℃未満では、固溶速度が急減するか、大きなイオン半径の元素のものでは、活性化エネルギーが不足し、固溶しなくなり、1400℃を超えるとアルミナ結粒の結晶サイズを粗大化し好ましくない。また、固溶処理時間は、1.5hr程度までが好ましく、1.5hr以上になるとアルミナ結粒の結晶サイズを粗大化するから好ましくない。

実施例

以下、本発明を実施例により、詳細に説明する。

実施例 1～2

市販のペーマイト 400g を希硝酸でpH値を3として水2g に懸濁させ、加熱しながら攪拌機にて、攪拌し、約40℃にてゾルを得た後、約24時間でゲル化させ、更に100℃で3日間乾燥し、アルミナに対し、水分を8%にした乾燥アルミナ・ゲルを得た。この乾燥ゲルを100 μm 以下の粒子に粉砕した。次にこの乾燥ゲルに平均径0.3 μm の酸化クロム(Ⅲ)の微粉末を2および4%加え、Vブレンダーにてゲル粒子表面に微粉末を塗した後、マッ

及び4%加えたサンプルはやや緑色がかった赤色を呈し、Cr がアルミナに固溶した粒子となっていた。

次に、この3種のサンプル粒子に対し、粉末X線回折法により、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の六方単位胞のa軸長を測定するため、X線源として一般的なCu K α の線を用いて、(330)面の格子間隔を測定し、これを6倍してa軸長を求めた。固溶がない純 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のa軸長は、4.75890Åであるのに対しこの3種のサンプルに対する測定値はそれぞれ4.75931、4.75982 および 4.75985Åであり、固溶されていることが確認された。

実施例 6

実施例3～5に於て、酸化クロム(Ⅲ)の代りに比表面積35 m^2/g の一酸化チタン1%を塗布した試料をアルミナルツボに入れ、更にこのルツボを黒鉛ルツボ中に装入して、アルゴン気流中で、1300℃、1時間焼成した。その後放冷した試料は、青色を呈していて、粉末X線回折方によって六方単位胞のa軸長を求めたところ、純 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

に対し、 $0.60 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ だけ大きく、 4.75950 \AA であり、固溶されていることが確認された。

実施例 7

実施例6に於て、一酸化チタンの代りに平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の TiO_2 (アナターゼ) を用いて、同様の方法により試料を造り、同様な結果が得られた。

実施例 8~12

実施例3~5、実施例6および実施例7について、仮焼ゲル整粒品の代りに 1400°C で1分間焼成した焼成粒を用いて試料を造り、同様な結果が得られた。

実施例 13

コンデア社製擬ペーマイト (SB Pural Alumina) 500g を水 4 l に分散し、 $4.5\text{ vol}\%$ の HNO_3 を 500cc 添加しアルミナ・ソルをまず作成した。このソルを深さ 7 cm のホーローバットに入れ、 80°C で24時間、 120°C で24時間乾燥して得た乾燥ゲルを粉碎、篩分けし、 $590 \sim 350 \mu\text{m}$ の粒にした。この粒子を 750°C で1時間仮焼し、残留水分、結晶

水、 HNO_3 を除去した。

この仮焼品 50 g を $45\text{ vol}\%$ の硝酸第2鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 水溶液 100 g に1時間浸漬した。浸漬後、粒を取出し、表面に付着した硝酸第2鉄水溶液を濾紙で除去した後、 80°C で乾燥し、 500°C で仮焼した。

この硝酸第2鉄水溶液の含浸、仮焼操作を5回繰返した。

硝酸第2鉄を含浸した粒を 1350°C に2分間で急激に昇温し、この温度に5分間保持した後、炉の電源を切り、常温まで放冷した。

この粒子には $1.3\text{ vol}\%$ の Fe_2O_3 が含まれ、粒子の密度は、 3.95 g/cm^3 、マイクロビッカース硬度 (荷重 500 g) は、 2130 kg/mm^2 であった。また破断面のSEM観察で、結晶粒子は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な組織であった。

発明の効果

本発明によれば、アルミナ質焼結磁粒に対し、アルミナに固溶させ、結晶の硬度を向上することのできる Cr 、 Ti 、 Fe 、 V 、 Mg 、 Ga およ

び Rh の酸化物等の微粉末を造るか又はこれらの塩等の溶液を含浸させることにより、アルミナ結晶にこれらの元素を固溶させることができる。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺 田 寛